

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

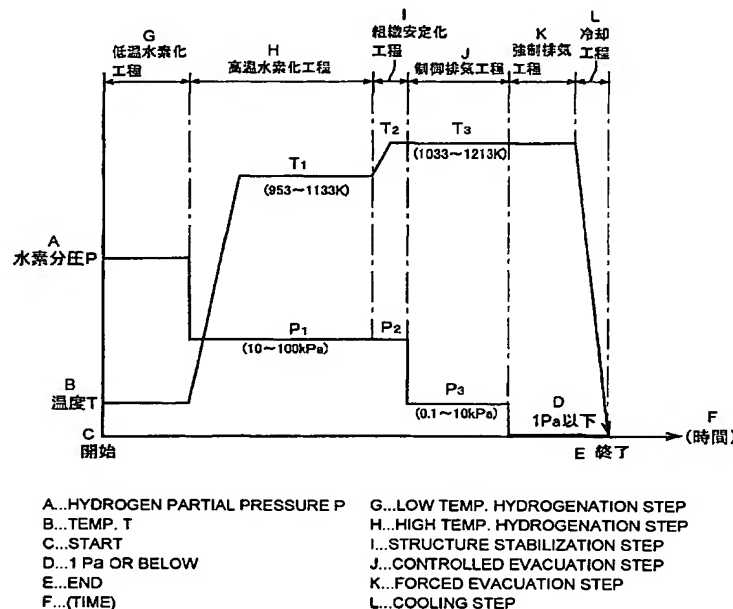
(10) 国際公開番号
WO 2004/064085 A1

- (51) 国際特許分類: H01F 1/04, 1/06 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本蔵 義信 (HONKURA, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒4768666 愛知県東海市荒尾町ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP). 濱田 典彦 (HAMADA, Norihiko) [JP/JP]; 〒4768666 愛知県東海市荒尾町ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP). 三嶋 千里 (MISHIMA, Chisato) [JP/JP]; 〒4768666 愛知県東海市荒尾町ワノ割 1 番地 愛知製鋼株式会社内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000256
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-008805 2003 年 1 月 16 日 (16.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 愛知製鋼株式会社 (AICHI STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒4768666 愛知県東海市荒尾町ワノ割 1 番地 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 大川 宏 (OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ANISOTROPIC MAGNET POWDER

(54) 発明の名称: 異方性磁石粉末の製造方法



(57) Abstract: A process for producing anisotropic magnet powder, comprising the high temperature hydrogenation step of retaining an RFeB alloy composed mainly of Y-containing rare earth elements (R), B and Fe in treating atmosphere involving the first treating pressure (P1) ranging in hydrogen partial pressure from 10 to 100 kPa and the first treating temperature (T1) ranging from 953 to 1133 K; the structure stabilization step of retaining the RFeB alloy after the high temperature hydrogenation step in treating atmosphere involving the second treating pressure (P2) of 10 kPa or higher in hydrogen partial pressure and the second treating temperature (T2) ranging from 1033 to 1213 K wherein T2>T1 and P2>P1; the controlled evacuation step of retaining the RFeB alloy

[続葉有]



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

after the structure stabilization step in treating atmosphere involving the third treating pressure (P3) ranging in hydrogen partial pressure from 0.1 to 10 kPa and the third treating temperature (T3) ranging from 1033 to 1213 K; and the forced evacuation step of removing remaining hydrogen (H) from the RFeB alloy after the controlled evacuation step. This process enhances the magnetic performance of the anisotropic magnet powder.

(57) 要約: 本発明の異方性磁石粉末の製造方法は、Yを含む希土類元素 (R) とBとFeとを主成分とするRFeB系合金を、水素分圧が10~100 kPa中の第1処理圧力 (P1) で、温度が953~1133 K中の第1処理温度 (T1) となる処理雰囲気中に保持する高温水素化工程と、高温水素化工程後のRFeB系合金を水素分圧が10以上の第2処理圧力 (P2) に、温度が1033~1213 K中の第2処理温度 (T2) でT2>T1あるいはP2>P1の条件を満たす組織安定化工程と、組織安定化工程後のRFeB系合金を水素分圧が0.1~10 kPa中の第3処理圧力 (P3) で、温度が1033~1213 K中の第3処理温度 (T3) となる処理雰囲気中に保持する制御排気工程と、制御排気工程後のRFeB系合金から残留した水素 (H) を除去する強制排気工程とからなる。これにより、異方性磁石粉末の磁気特性を向上させることができる。

明細書

異方性磁石粉末の製造方法

技術分野

【0001】

本発明は、磁気特性に非常に優れた異方性磁石粉末が得られる異方性磁石粉末の製造方法に関するものである。

背景技術

【0002】

磁石は、各種モータ等、我々の周囲にある多くの機器で使用されているが、最近の軽薄短小化や機器の高効率化等により、より強力な永久磁石が求められている。この観点から、希土類元素（R）とホウ素（B）と鉄（Fe）とからなるRFeB系磁石（希土類磁石）の開発が従来から盛んに行われてきた。このような希土類磁石の製造方法としては、下記特許文献1、2に記載されている急冷凝固法的一种であるメルトスパン法がある。また、特許文献3、4に記載されているように、基本的に水素化工程と脱水素工程との2工程によって水素化・不均化反応を起させるHDDR法（hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination）がある。しかし、これら従来の方法では、いずれも磁気特性の低い磁石粉末しか得られない。また、磁気特性に優れた異方性磁石粉末の量産には適量し難い製造方法である。

【0003】

このような製造方法とは異なり、非常に優れた磁気特性が得られる異方性磁石粉末の製造方法を本発明者は既に開発している。この製造方法は、得られる磁石粉末の特性が異質で、上記HDDR法とは工程内容等が大きく異なるため、上記HDDR法と区別する意味でd-HDDR法と呼ばれている。このd-HDDR法は、温度や水素圧力の異なる工程を複数設け、RFeB系合金と水素との反応

速度を緩やかに制御して、均質で磁気特性に優れる異方性磁石粉末が得られる点
が特徴である。具体的には、室温でRFeB系合金に水素を十分に吸収させる低
温水素化工程と、低水素圧力下で水素化・不均化反応を起こさせる高温水素化工
程と、可能な限り高い水素圧力下で水素を緩やかに解離させる第1排気工程と、
その後の材料から水素を除去する第2排気工程の4工程から主になるとされてい
た。各工程の詳細は、下記特許文献5、6や非特許文献1等に関示されている。

【0004】

【特許文献1】米国特許4851058号公報

【特許文献2】米国特許5411608号公報

【特許文献3】特開平2-4901号公報

【特許文献4】特開平11-31610号公報

【特許文献5】特許3250551号公報

【特許文献6】特開2002-93610号公報

【非特許文献1】日本応用磁気学会誌、24(2000)、p. 407

発明の開示

【0005】

上記d-HDDR法によれば、優れた磁気特性の異方性磁石粉末が得られるが
、自動車の駆動モータ用磁石等ではさらに高い磁気特性が求められている。また
、生産量が増えると、RFeB系合金と水素との反応の際に生じる発熱量または
吸熱量も増え、処理雰囲気温度が局所的に変化し易くなる。このため、従来の
製造方法では、その温度変化を必ずしも巧く抑制できず、高磁気特性の異方性
磁石粉末を安定的に生産することが容易ではなかった。

【0006】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものである。つまり、従来を凌ぐ
程に優れた磁気特性をもつ異方性磁石粉末の製造方法を提供することを目的とす
る。また、その高磁気特性の異方性磁石粉末を量産時でも安定して製造可能な製
造方法を提供することを目的とする。

【0007】

本発明者は、この課題を解決すべく鋭意研究し、試行錯誤を繰り返すとともに各種系統の実験を重ねた結果、従来の高温水素化処理工程と制御排気工程との工程間を見直し、高温水素化処理工程後に、その温度、水素分圧の少なくとも一方を増加させる組織安定化工程を行った後、従来の制御排気工程を行うことで、従来を凌ぐ優れた磁気特性をもつ異方性磁石粉末が得られることを新たに見出した。また、これが量産に非常に適していることをも確認し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

本発明の異方性磁石粉末の製造方法は、イットリウム（Y）を含む希土類元素（以下、「R」という。）とホウ素（B）と鉄（Fe）とを主成分とするRFeB系合金を、水素分圧が10～100kPa中の第1処理圧力（以下、「P1」という。）で、温度が953～1133K中の第1処理温度（以下、「T1」という。）となる処理雰囲気中に保持する高温水素化工程と、

該高温水素化工程後のRFeB系合金を水素分圧が10kPa以上の第2処理圧力（以下、「P2」という。）に、温度が1033～1213K中の第2処理温度（以下、「T2」という。）で、かつ、 $T2 > T1$ または $P2 > P1$ の条件を満たす組織安定化工程と、

該組織安定化工程後のRFeB系合金を水素分圧が0.1～10kPa中の第3処理圧力（以下、「P3」という。）で、温度が1033～1213K中の第3処理温度（以下、「T3」という。）となる処理雰囲気中に保持する制御排気工程と、

該制御排気工程後のRFeB系合金から残留した水素（H）を除去する強制排気工程とを備えることを特徴とする。

【0009】

本発明の製造方法が従来のd-HDDR法と最も異なるのは、高温水素化工程と制御排気工程の両工程間に組織安定化工程を新設した点である。その組織安定化工程は、高温水素化処理工程に対して、その処理温度、水素分圧の少なくとも一方を増加させた工程であることが大きな特徴である。

【0010】

このように、高温水素化工程後、温度、水素分圧の少なくとも一方を増加させる組織安定化工程を施し、さらに制御排気工程を行うことで、従来になく磁気特性に優れた磁石粉末が得られた。さらにこの製造方法によると、その非常に高い磁気特性の異方性磁石粉末が安定して量産できることも分かった。

【0011】

本発明の製造方法がこのように優れた効果を発現する理由は必ずしも明らかではないが、現状、次のように考えられる。

従来の d-HDDR 法は、基本的に次の 4 ステップからなる。

- ①低温水素化工程において、次工程（高温水素化工程）での水素化・不均化反応が緩やかに進むように、水素化・不均化反応以下の温度域で水素圧をかけて水素を十分固溶させる。
- ②その後、高温水素化工程において、水素化・不均化反応をさせるべく、所定の温度で、所定圧力下で水素を吸収されながら反応を進行させる。
- ③その後、制御排気工程において、再結合反応をさせるべく、高温水素化工程と同じ温度で、比較的高い所定圧力下で緩やかに脱水素することにより緩やかに反応を進行させる。
- ④更に、強制排気工程において、残留した水素を取除くべく脱水素処理をして処理を完了するものであり、できる限りゆっくりと三相分解を進行させ、できる限りゆっくりと再結合させる。

【0012】

本発明者は、これまで以上に優れた磁気特性を有する磁石粉末の製造方法を開発すべく、上記各種処理と組織との関係を鋭意研究し、従来の d-HDDR 法を再検討した。

【0013】

従来の高温水素化工程では、できる限りゆっくりと水素化・不均化反応を進行させていた。しかしそれ故に、水素化・不均化反応が十分完了せず、微量ではあるが 2-14-1 相 ($R_2Fe_{14}B$ 相) が残存したり、水素化分解すべき析出物が残存したりして、本来発揮されるべき磁気特性が十分に引き出されていないの

ではないかと思われた。水素化・不均化反応が完全に完了していないと、再結合反応後、均一な結晶粒を得難い。その結果、例えば、磁石粉末が混粒組織となり、その $i H c$ の低下、磁気カーブにおける角形性の低下ひいては $(B H)_{max}$ の低下が生じ得る。

【0014】

一般に、化学反応は、反応初期ほどその反応は速いが、次第にその速度が落ちる。このため、長時間保持しないと反応が完結しないといわれている。つまり、反応が終了に近づけば近づく程、その反応は進行しにくくなる。ここで反応速度の鈍化を見込んで、単純に高温水素化工程の時間を長くし、水素化・不均化反応を完了させようとしたところ、水素化・不均化反応は完了するものの、熱処理時間が長すぎたため、組織劣化（例えば、組織の粗大化等）が生じて、磁気特性が逆に低下してしまった。

【0015】

本発明者は、組織の粗大化を伴わずに水素化・不均化反応を十分に完了させるために次のことを着想した。すなわち、反応速度の比較的早い初期段階ではできる限りゆっくりと水素化・不均化反応を進行させつつも、そのままでは次第に反応速度が鈍化してその反応完了まで長時間を要することとなる。そこで、その反応終了段階では、水素化・不均化反応の反応速度を高めてその反応を速やかに完了させることが有効であると考えた。

【0016】

水素化・不均化反応は、温度と、水素分圧の両方で制御されるユニークな反応である。本発明者は、この特徴を生かして、この処理温度や水素分圧を制御することで、上記反応を高速化する手段を検討した。すなわち、処理温度を増加させれば、水素化・不均化反応の駆動力が増加し、反応が速やかに完了すると考えられた。また、水素分圧を増加させても、処理温度の増加時と同様に、反応が速やかに完了すると考えられた。

【0017】

以上により、水素化・不均化反応の末期に、少なくとも水素圧力もしくは処理温度を増加させれば、水素化・不均化反応を速やかに完了させることが可能とな

る。

【0018】

本発明は、高温水素化工程と制御排気工程との間に組織安定化工程を新設することで、上述の問題点を解決した。このため、従来の高温水素化工程および制御排気工程の処理温度範囲を、それぞれ独立に広くとることも可能となった。例えば、従来の d-HDDR 処理の場合、高温水素化工程と制御排気工程との処理温度範囲は 1033～1133 K と狭かった。これに対し、本発明の場合、高温水素化工程の処理温度範囲を 953～1133 K、制御排気工程の処理温度範囲を 1033～1213 K と、それぞれその処理温度範囲を従来の約 2 倍にまで拡張することができた。

【0019】

その結果、処理量が増えて、高温水素化工程で急激な発熱を伴ったり、制御排気工程で急激な吸熱を伴っても、各工程を適切な温度範囲内で行うことが可能となった。具体的には、例えば、高温水素化工程を適切な温度範囲内のより低温側で、制御排気工程を適切な温度範囲内のより高温側で処理することで、処理量を増加させても、各工程を適切な温度範囲内で処理が可能となった。また、各工程の温度処理範囲を拡張させることができたので、各工程の温度管理も非常に容易となる。

【0020】

このように、処理量が増加した場合であっても、高温水素化工程が水素化・不均化反応に好適な温度域内で進行すると共に制御排気工程が再結合反応に好適な温度域内で安定して進行する結果、Br および iHc の両方に優れひいては (BH)_{max} に優れた高磁気特性の異方性磁石粉末が量産時でも安定して得られるようになった。

図面の簡単な説明

図 1 は、各工程の処理内容を模式的に示した第 1 工程パターン図である。

図 2 は、各工程の処理内容を模式的に示した第 2 工程パターン図である。

図 3 は、各工程の処理内容を模式的に示した第 3 工程パターン図である。
図 4 は、各工程の処理内容を模式的に示した第 4 工程パターン図である。
図 5 は、各工程の処理内容を模式的に示した第 5 工程パターン図である。
図 6 は、各工程の処理内容を模式的に示した第 6 工程パターン図である。
図 7 は、各工程の処理内容を模式的に示した第 7 工程パターン図である。
図 8 は、各工程の処理内容を模式的に示した第 8 工程パターン図である。
図 9 は、各工程の処理内容を模式的に示した第 9 工程パターン図である。

発明を実施するための最良の形態

【0021】

(実施形態)

以下、実施形態を挙げて本発明を具体的に説明する。

(1) RFeB 系合金

RFeB 系合金は、Y を含む希土類元素 (R) と B と Fe とを主成分とするものである。代表的な RFeB 系合金は、 $R_2Fe_{14}B$ を主相とするインゴットやそれを粉砕した粗粉末または微粉末である。

【0022】

R は、Y を含む希土類元素であるが、R は 1 種類の元素に限らず、複数種類の希土類元素を組合わせたり、主となる元素の一部を他の元素で置換等したものであるも良い。

【0023】

このような R は、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタノイドからなる。もつとも、磁気特性に優れる元素として、R が、Y、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm) およびルテチウム (Lu) の少なくとも 1 種以上からなると好適である。特に、コスト及び磁気特性の観点から、R が Pr、Nd および Dy の一種以上からなると好ましい。

【0024】

また、RFeB系合金は、鉄を主成分とし、全体を100原子% (at%) としたときに11~16 at%のRと5.5~15 at%のBとを含むと好適である。Rが11 at%未満では α Fe相が析出して磁気特性が低下し16 at%を超えると $R_2Fe_{14}B$ 相が減少して磁気特性が低下する。Bが5.5 at%未満では軟磁性の R_2Fe_{17} 相が析出して磁気特性が低下し15 at%を超えると $R_2Fe_{14}B$ 相が減少し磁気特性が低下するからである。なお、Bを多くした場合(10.8 at%以上)、初晶である α -Feの析出が抑制され、磁気特性の低下をもたらす α -Feの析出が抑制される結果、従来、磁気特性の向上には不可欠と考えられていた均質化熱処理工程の省略も可能となる。これにより、磁石粉末等のさらなる低コスト化を図れる。

【0025】

また、RFeB系合金は、さらに、ガリウム(Ga)またはニオブ(Nb)の少なくとも一方を含むと好ましく、両方を含むと一層好ましい。Gaは、異方性磁石粉末の保磁力*i*Hcの向上に効果的な元素である。RFeB系合金全体を100 at%としたときに、Gaを0.01~2 at%さらに0.1~0.6 at%含むとより好ましい。0.01 at%未満では十分な効果が得られず、2 at%を超えると逆に*i*Hcの減少を招く。

【0026】

Nbは、残留磁束密度*B_r*の向上に有効な元素である。RFeB系合金全体を100 at%としたときに、Nbを0.01~1 at%さらに0.1~0.4 at%含むとより好ましい。0.01 at%未満では十分な効果が得られず、1 at%を超えると、高温水素化工程における水素化・不均化反応が鈍化する。なお、GaおよびNbを複合添加すると、異方性磁石粉末の*i*Hcおよび異方化率の両方の向上を図れ、その最大エネルギー積(*BH*)_{max}を増加させることができる。

【0027】

RFeB系合金は、Coを含有しても良い。Coは、異方性磁石粉末のキュリ

一点を高め、耐熱性向上に有効な元素である。R F e B系合金全体を100at%としたときに、C oを0.1~20at%以下さらに1~6at%含むとより好ましい。少な過ぎると効果がないが、C oは高価であるため含有量が増えるとコスト高となり好ましくない。

【0028】

その他、R F e B系合金は、T i、V、Z r、N i、C u、A l、S i、C r、M n、Z n、M o、H f、W、T a、S nのうち少なくとも1種以上を含有しても良い。これらの元素は、保磁力の向上や磁化曲線の角形性に効果があり、R F e B系合金全体を100at%としたときに、合計で3at%以下とすることが好ましい。少なすぎると効果がないが、多すぎると、析出相などが現れて保磁力の低下等を招く。

【0029】

さらに、R F e B系合金は、前記Rとは別に、L aを0.001~1.0at%含有していると好適である。これにより、異方性磁石粉末やそれからなる硬質磁石（例えば、ボンド磁石）の経年劣化を抑制できる。何故なら、L aは希土類元素（R. E.）中で最も酸化電位の大きな元素である。このため、L aがいわゆる酸素ゲッタとして作用し、前記R（N d、D y等）よりもL aが選択的に（優先的に）酸化され、結果的にL aを含有した磁石粉末や硬質磁石の酸化が抑制される。このL aに替えてD y、T b、N d、P r等の使用も考え得るが、酸化抑制効果およびコストの観点から、L aがより好ましい。なお、このような意図でL aを含有させる場合は、R F e B系合金中のRはL a以外の希土類元素となる。

【0030】

上記L aによる耐蝕性向上効果は、L aが不可避不純物のレベルを越える微量程度から得られる。L aの不可避不純物レベル量が0.001at%未満であるところ、L a量の下限は0.001at%さらには0.01at%、0.05at%または0.1at%であれば良い。一方、L aが1.0at%を超えると、i H cの低下を招き好ましくない。そこでL a量が0.01~0.7at%であ

ると一層好ましい。なお、いうまでもないが、R F e B系合金は不可避不純物を含み、その組成はF eでバランスされる。

【0031】

R F e B系合金は、例えば、種々の溶解法（高周波溶解法、アーク溶解法等）により溶解、鑄造したインゴットやストリップキャスト法で製作した原料を用いることができる。また、R F e B系合金は、インゴットやストリップ等を粉碎した粉末であると、d-HDDR処理が均一に進行して好ましい。この粉碎には、一般的な水素粉碎や機械粉碎等を用いることができる。

【0032】

(2) d-HDDR処理

本発明の製造方法では、高温水素化工程、組織安定化工程、制御排気工程および強制排気工程の4工程を必須工程としている。もっとも、これらの工程は連続になされる必要はない。さらに、高温水素化工程前の低温水素化工程や制御排気工程後の冷却工程を備えると、量産性も考慮すると好ましい。また、異方性磁石粉末の磁気特性の向上やその異方性磁石粉末を硬質磁石（ボンド磁石等）にした際の耐熱性、耐食性等の向上を図って硬質磁石の用途を拡大する観点から、拡散熱処理工程等を行うのが好ましい。以下、これらの各工程について説明する。

【0033】

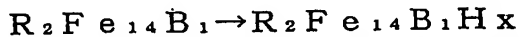
①低温水素化工程

低温水素化工程は、高温水素化工程前に、R F e B系合金を温度が873K以下、より望ましくは723K以下の水素雰囲気中に保持する工程である。本工程により、水素化・不均化反応を生じない低温域で、R F e B系合金に水素を予め十分に吸蔵させて、高温水素化工程での水素化・不均化反応の速度制御を容易にすることができる。ただし、R F e B系合金への水素吸蔵は、少量の処理量の場合は高温水素化工程で兼ねることも可能なため、本発明の製造方法では、本工程を必須工程としていない。勿論、大量のR F e B系合金を処理し、高磁気特性の異方性磁石粉末を安定的に量産することを考えれば、本工程を設けるのが好ましいことはいうまでもない。

【0034】

本工程は、水素化・不均化反応を生じない温度域で行われるため、以下の反応が主に生じていると考えられる。

【化1】



つまり、水素は、RFeB系合金の格子間あるいは結晶粒界に侵入するだけであり、本工程中では基本的に相変態を生じない。

【0035】

原料合金の組成にもよるが、通常、873～1033Kで水素化・不均化反応を生じ始めるところ、本工程中の温度を前記873Kを超えて設定すれば、部分的に組織変態を起して組織が不均一となる。これは、異方性磁石粉末の磁気特性を著しく低下させる要因となり好ましくない。従って、本工程は873K以下の温度、より望ましくは723K以下、さらにいえば、室温～573K程度の温度域で行われれると良い。低温水素化工程中の水素圧力（分圧）は特に拘らないが、例えば、30～100kPaとすると好適である。水素圧力を30kPa以上とすることでRFeB系合金への水素吸蔵に要する時間を短縮でき、100kPa以内とすることで経済的に水素吸蔵を行い得る。なお、処理雰囲気は、水素ガスのみならず、例えば、水素ガスと不活性ガスとの混合ガス等で構成されても良い。重要なのは水素分圧であり、これは以下の工程でも同様である。

【0036】

②高温水素化工程

高温水素化工程は、RFeB系合金を水素分力が10～100kPaで温度が953～1133K内の第1処理温度（T1）である処理雰囲気に保持する工程である。本工程で、水素を吸蔵したRFeB系合金の組織は、本工程により三相分解（Fe相、RH₂相、Fe₂B相）される。この際、次の水素化・不均化反応が主に生じていると考えられる。

【化2】



すなわち、先ず、水素を吸蔵した $RFeB$ 系合金は、 Fe と R の水素化物(RH_2)に分解されて層状のラメラ組織を形成する。この Fe は B を過飽和に固溶させた状態にあると考えられる。そして、そのラメラ組織は、一方向にのみ歪みが導入されたものとなっており、この歪みに沿った形で、 Fe 中に過飽和に固溶していた B が正方晶の Fe_2B として一方向に析出すると考えられる。

【0037】

ここで、上記反応速度が大きいと、歪みが一方向に配向したラメラ組織は形成されず、析出してくる Fe_2B の方位もランダムとなってしまう。つまり、異方化率が低下して B_r も低下する。従って、高磁気特性の異方性磁石粉末を得るには、上記反応をできる限り緩やかに進行させることが好ましい。この反応速度を緩やかに行うために、本工程では水素分圧の上限を 100 kPa に抑制している。但し、水素分圧があまりにも小さいと、反応が起らなかったり、多量の未変態組織が残存して保磁力の低下を招くため好ましくないで、その下限を 10 kPa とした。

【0038】

また、本工程中の処理温度が 953 K 未満では上記反応が進行せず、それが 1133 K を超えると過飽和 Fe から Fe_2B が一方向に析出しにくくなったり、反応速度が速いために前記ラメラ組織が形成されにくくなって、結局、磁石粉末の B_r の低下を招くようになる。そこで、本工程は、上記反応が緩やかに進行する $953\sim 1133\text{ K}$ 中の第1設定温度(T_1)で行うこととした。なお、好ましい反応速度等の詳細は、前述した特許文献5や非特許文献1にも記載されている。

【0039】

③組織安定化工程

組織安定化工程は、高温水素化工程末期の反応速度を上昇させてその反応を十分に完了させ、上記三相分解を確実に行わせるものである。このため、組織安定化工程では、処理温度(T_2)または水素分圧(P_2)を適宜選択して、高温水素化工程末期の反応速度を上昇させる処理雰囲気形成されれば良い。具体的に

は、高温水素化工程中の処理温度 (T_1) や水素分圧 (P_1) と比較して、少なくとも、 $T_2 > T_1$ または $P_2 > P_1$ であれば足る。但し、組織安定化工程の P_2 や T_2 を、高温水素化工程の P_1 や T_1 よりも高くすることが目的ではなく、高温水素化工程末期の反応速度を向上させることが目的である。従って、その反応速度が高まる限りにおいて、 $T_2 > T_1$ かつ $P_2 < P_1$ でも良いし、 $T_2 < T_1$ かつ $P_2 > P_1$ でも良い。例えば、 P_1 が 30 kPa であったときに、 P_2 を 20 kPa にしたとしても、 $P_2 < P_1$ の影響を打ち消す以上に T_2 を T_1 よりも十分に上昇させれば、組織安定化工程の目的は十分に達成される。逆に、例えば、 T_1 が 1073 K であったときに、 T_2 を 1048 K にしたとしても、 $T_2 < T_1$ の影響を打ち消す以上に P_2 を P_1 よりも十分に上昇させれば、組織安定化工程の目的は十分に達成される。

【0040】

勿論、高温水素化工程から組織安定化工程へスムーズに移行させ、磁気特性の高い磁石粉末を安定的に得る上で、組織安定化工程の処理雰囲気は、 $T_2 > T_1$ かつ $P_2 \geq P_1$ または $P_2 > P_1$ かつ $T_2 \geq T_1$ の条件を満たす方がより良い。すなわち、高温水素化工程を基準にした場合に、組織安定化工程の処理温度または水素分圧の少なくとも一方が、高温水素化工程のそれらより高いことを意味する。この条件により、反応が進行してその反応速度の低下した水素化・不均化反応をさらに促進させ得る。そして、高温水素化工程後の残存した $2-14-1$ 相や水素化分解すべき析出物の水素化分解が速やかに進行する。

【0041】

ここで、昇温過程や昇圧過程中に水素化分解が完了する場合もあるが、いずれにしても、組織安定化工程下で水素化分解がほぼ完全に完了するまで保持するのが好ましい。

【0042】

組織安定化工程は、前処理である高温水素化工程で残存した $2-14-1$ 相や水素化分解すべき析出物を水素化分解するために行われる。この点を考慮して、水素分圧 P_2 の範囲は 10 kPa 以上、処理温度 T_2 の範囲は $1033 \sim 1213 \text{ K}$ とした。

【0043】

水素分圧が10 kPa未満では、再結合が開始され、その結果、磁気特性が低下する。一方、その上限は特に制限がない。むしろ、P2が高い程、組織安定化工程の効果が高まる傾向にある。但し、処理炉のコストや耐久性等の生産上の都合を考えると、P2の上限は200 kPaが好ましい。

【0044】

処理温度を1033～1213 Kとしたのは、1033 K以下では、残存した2-14-1相や水素化分解すべき析出物の水素化分解が進行せず、磁気特性の低下を招く。一方、上限を1213 Kとしたのは、組織の劣化が起こり、磁気特性の低下を招くからである。

【0045】

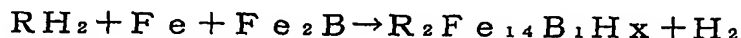
④制御排気工程

制御排気工程は、組織安定化工程後のRFeB系合金を水素分圧が0.1～10 kPa中の第3処理圧力(P3)で温度が1033～1213 K中の第3処理温度(T3)である処理雰囲気中に保持する工程である。

【0046】

本工程で、前工程である高温水素化工程で生成された三相分解中のRH₂相から水素が除去され、Fe₂Bを核として結晶方位の揃ったR₂Fe₁₄B₁相が再結合される。この際、次の再結合反応が主に生じていると考えられる。

【化3】



この再結合反応も、できる限りゆっくりと進行するのが好ましい。反応速度が速いと、Fe₂Bを核とした結晶方位にゆれが生じて、再結合したR₂Fe₁₄B₁相の異方性も低くなり、磁気特性が低下するからである。

【0047】

そこで、本工程では、第3処理圧力(P3)を0.1～10 kPaとした。水素分圧を0.1 kPa未満とするような急激な排気を行うと、排気口に近い場所の合金材料と遠い場所の合金材料とで排気速度が変わり、再結合反応速度が不均

一になり易い。また、この再結合反応は吸熱反応であるため、場所による温度の不均一をも招くことになり、相乗的に、異方性磁石粉末全体の磁気特性低下につながる。一方、水素分圧が10 kPaを超えると、再結合反応が進まず、逆組織変態が不十分となって、高*i H c*の異方性磁石粉末が得られなくなる。

【0048】

また、本工程中の処理温度が1033 K未満では上記反応が進行せず、一方、1213 Kを超えると再結合反応が適切に進行せず、結晶粒の粗大化等によって高*i H c*の異方性磁石粉末が得られなくなる。そこで、本工程は、上記反応が緩やかに進行する1033～1213 K中の第3処理温度(T3)で行うこととした。なお、この場合の好ましい反応速度等の詳細も、前述した特許文献5や非特許文献1にも記載されている。

【0049】

⑤強制排気工程

強制排気工程は、制御排気工程後のRFeB系合金(RFeBH_x)から残留した水素(残留水素)を除去する工程である。この際、次の反応が主に生じていると考えられる。

【化4】



本工程中の処理温度や真空度等は特に限定されないが、上記T3と同程度かそれより低い温度で、1 Pa以下まで真空引きするのが好ましい。真空度が弱いと、水素が残存するおそれがあり、磁気特性の低下につながるからである。また、処理温度が低すぎると排気に長時間を要し、高すぎると結晶粒の粗大化を招き好ましくない。

【0050】

ところで、この強制排気工程は、上記制御排気工程と連続的に行う必要はない。前記制御排気工程後、本工程前に、合金材料を冷却する冷却工程を入れても良い。冷却工程を設けると、例えば、制御排気工程後に得られたRFeB系合金を別の処理炉等に移して、量産時に強制排気工程等をバッチ処理する場合などに有

効である。そのRFeB系合金を所定粒度に粉碎等する際にも、冷却工程を設けると好都合である。また、後述の拡散熱処理を行う場合、この冷却工程を入れることで、RFeB系合金 ($R_2Fe_{14}B_1H_x$) と拡散材料との混合が容易となる。なお、この場合の拡散熱処理工程は、本発明でいう強制排気工程を兼ねるものと考えても良い。すなわち、強制排気工程の一形態が拡散熱処理工程であると考えても良い。

【0051】

冷却工程は、RFeB系合金の冷却状態を問題とするものではなく、その取扱いを容易とするためであるから、冷却温度、冷却方法、冷却雰囲気等を問わない。また、水素化物は耐酸化性があることから、そのRFeB系合金を室温で大気中に取出すこともできる。なお、当然に、冷却工程後には、RFeB系合金 ($R_2Fe_{14}B_1H_x$) を再び昇温し真空引きする等の強制排気工程を行うのが良い。

【0052】

また、制御排気工程後のRFeB系合金 ($R_2Fe_{14}B_1H_x$) に拡散材料を混合し、その後、拡散熱処理工程を行う場合、その工程後に強制排気工程を一括して行えば効率的である。

【0053】

(3) 拡散熱処理

上記d-HDDR処理のみでも、十分に高磁気特性の異方性磁石粉末は得られる。しかし、以下説明する拡散熱処理を行うことで、保磁力、さらには耐食性の向上した異方性磁石粉末を得ることができる。

【0054】

この拡散熱処理は、基本的に、制御排気工程後のRFeB系合金 ($R_2Fe_{14}B_1H_x$) または強制排気工程後のRFeB系合金 (異方性磁石粉末) に、Dy等からなる拡散材料を混合して混合粉末とする混合工程と、その混合粉末を加熱してRFeB系合金の表面および内部にDy等を拡散させる拡散熱処理工程とからなる。

【0055】

①拡散材料

拡散材料は、ジスプロシウム (Dy)、テルビウム (Tb)、ネオジム (Nd)、プラセオジム (Pr) またはランタン (La) からなる元素 (以下、「R1」という。) を少なくとも一種以上含有するものであれば良い。例えば、Dy、Tb、Nd、Pr および La からなる元素 (R1) の単体、合金、化合物または水素化物 (R1 材料) の1種以上を含むものである。その水素化物には、R1 の単体、合金または化合物の水素化物がある。更には、これらの混合物であってもよい。混合工程前の拡散材料の形態は問わないが、混合工程により混合粉末となり易いものが好ましい。そこで必要に応じて粉末状の拡散材料 (拡散粉末) を用いるのが良く、R1 の RFeB 系合金への均一な拡散も図り易い。

【0056】

R1 材料は、3d 遷移元素および4d 遷移元素の1種以上の遷移元素 (以下、「TM」という。) を含み、拡散熱処理工程でR1と共にTMがRFeB系合金の表面および内部に均一に拡散するとより好適である。これにより、さらなる保磁力の向上や永久減磁率の低下を図ることができる。なお、3d 遷移元素は、原子番号21 (Sc) ～原子番号29 (Cu) であり、4d 遷移元素は、原子番号39 (Y) ～原子番号47 (Ag) である。特に、8族のFe、Co、Niが磁気特性の向上を図る上で有効である。また、拡散材料は、R1 材料の粉末と、TMの単体、合金、化合物または水素化物 (TM材料) の粉末とを別々に用意しておきこれらを混合したものでも良い。なお、本明細書でいう化合物には、金属間化合物も含む。また、水素化物には、水素を固溶状態で含んでいるものも含まれる。

【0057】

このような拡散材料は、例えば、ジスプロシウム粉末、ジスプロシウムコバルト粉末、ジスプロシウム鉄粉末、ジスプロシウム水素化物粉末またはジスプロシウムコバルト水素化物粉末、ジスプロシウム鉄水素化物粉末である。特に、R1 がDyであると、異方性磁石粉末の保磁力が向上し、また、TMがCoであると

、異方性磁石粉末のキュリー点が向上する。さらに、TMにFeが含まれると低コスト化を図れる。

【0058】

特に、拡散材料は、平均粒径が $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ の拡散粉末であるとR1の拡散を図り易く好ましい。平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の拡散粉末は製造が困難であり、平均粒径が $500 \mu\text{m}$ を超えると、RFeB系合金との均一な混合が困難となる。そして、その平均粒径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であるとより好ましい。

【0059】

このような拡散粉末は、R1材料を一般的な水素粉碎や乾式若しくは湿式の機械粉碎（ジョークラッシャ、ディスクミル、ボールミル、振動ミル、ジェットミル等）等して得られる。もっとも、R1材料の粉碎は水素粉碎が効率的であり、この観点から水素化物粉末を拡散粉末として使用するのが好ましい。さらに、水素粉碎後、乾式若しくは湿式の機械粉碎等を行うのがより好ましい。

【0060】

②拡散熱処理前のRFeB系合金

拡散材料を混合するRFeB系合金は、制御排気工程後または強制排気工程後に得られたものを使用するのが効率的であり、異方性磁石粉末の磁気特性を図る点からも好ましい。制御排気工程後のRFeB系合金（ $\text{R}_2\text{Fe}_{1.4}\text{B}_1\text{H}_x$ ）を使用した場合、拡散熱処理工程前に脱水素工程を行うか、強制排気工程を兼ねて拡散熱処理工程を行うのが良い。すなわち、前記混合工程は、前記制御排気工程後に得られたRFeB系合金の水素化物粉末とR1を含む水素化物粉末からなる拡散粉末とを混合して混合粉末とする工程であり、前記拡散熱処理工程は、該混合粉末から残留水素を除去する前記強制排気工程を兼ねた工程であっても良い。

【0061】

また、RFeB系合金の形態は問わないが、拡散材料との混合性、拡散性等を考慮して、その平均粒度が $200 \mu\text{m}$ 以下であると好ましい。

【0062】

③混合工程

混合工程は、上記 R F e B 系合金と拡散材料とを混合して混合粉末とする工程である。混合工程には、ヘンシェルミキサ、ロッキングミキサ、ボールミル等を用いることができる。また、拡散熱処理工程の炉に混合機能が付与された回転キルン炉や、回転レトルト炉を用いることが特に好ましい。R F e B 系合金と拡散材料との均一な混合を行うために、各原材料の粉碎、分級等を適宜行うと良い。分級を行うことで、ボンド磁石等の成形が容易にもなる。また、混合工程は、酸化防止雰囲気（例えば、不活性ガス雰囲気や真空雰囲気）で行うことが、異方性磁石粉末の酸化抑制のために好ましい。

【0063】

ところで、拡散材料の混合は、混合粉末全体を 100 質量%としたときに、拡散材料を 0.1～3.0 質量%の割合で行うと好適である。拡散材料の混合割合を適切に調整することで、保磁力、残留磁束密度および角形性のいずれにも優れた高磁気特性を発揮すると共に永久減磁率にも優れた異方性磁石粉末が得られる。

【0064】

④脱水素工程

脱水素工程は、混合粉末中の残留水素を除去する工程である。ここで、R F e B 系合金と拡散材料のうちの少なくともひとつが水素化物である場合、その水素を含有するために、拡散熱処理工程前または拡散熱処理工程を兼ねた脱水素工程が必要となる。

【0065】

強制排気工程前の R F e B 系合金に拡散材料を混合し拡散熱処理を行った場合、本工程は d-HDDR 処理の強制排気工程を兼用したものとなる。強制排気工程後の R F e B 系合金に水素化物からなる拡散材料を混合して拡散熱処理を行う場合、拡散熱処理工程前に別途、脱水素工程を行う必要が生じる。この場合の脱水素工程は、例えば、1 Pa 以下、1023～1123 K の真空雰囲気で行えば良い。1 Pa 以下としたのは、1 Pa を超えると水素が残留し、異方性磁石粉末の保磁力低下を招くからである。1023～1123 K としたのは、1023 K

未満では残留水素の除去される速度が低く、1123 Kを超えると結晶粒の粗大化を招くからである。

【0066】

⑤拡散熱処理工程

拡散熱処理工程は、混合工程後に得られた混合粉末を加熱してRFeB系合金の表面および内部に拡散材料のR1を拡散させる工程である。

【0067】

R1は酸素ゲッタとしても機能し、異方性磁石粉末やそれを用いた硬質磁石の酸化を抑制する。従って、磁石が高温環境下で使用される場合でも、酸化による性能劣化が有効に抑制、防止される。そして、磁石粉末の耐熱性が向上するため、その用途も拡大する。

【0068】

この拡散熱処理工程は、酸化防止雰囲気（例えば、真空雰囲気中）で行うのが良く、処理温度は673～1173 K、特に、制御排気工程の温度T3以下が好ましい。673 K未満では、R1やTMの拡散速度が遅くて効率的ではなく、1173 KやT3を超えると、結晶粒の粗大化を招き好ましくない。更に、急冷するのが結晶粒粗大化防止のために好ましい。

【0069】

(4) その他

本発明の製造方法により得られる異方性磁石粉末は、所望形状の焼結磁石やボンド磁石に形成される。特に、その異方性磁石粉末は形状自由度が大きく高温加熱を必要としないボンド磁石に有効である。このボンド磁石は、得られた異方性磁石粉末へ、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、カップリング剤または潤滑剤等を添加混練した後、磁場中で圧縮成形、押出し成形、射出成形等して製造される。

【0070】

(実施例)

以下、実施例を挙げて本発明について詳細に説明する。

(供試材の製造)

(1) 第1実施例

本発明に係る d-HDDR 処理の効果を確認するために、表 1 および表 2 にそれぞれ示す試料 No. 1 ~ 26 および試料 No. C1 ~ C24 の供試材を製造した。この際に使用する原料として、4 種類の異なる組成からなる RFeB 系合金を用意した。これらの各組成を表 3 に示す。表 3 の単位は at % で、合金全体を 100 at % として示した。以降では、表 3 に示した符号 A ~ D を用いて、各 RFeB 系合金を合金 A、合金 B などのように区別して呼ぶ。

【0071】

これらの合金 A ~ D は次のようにして製造した。いずれもの合金も、所望の組成となるように市販の原料を秤量し、それを高周波溶解炉を用いて溶解し、鑄造して 100 kg のインゴットを製作した。この合金インゴットに、Ar ガス雰囲気中で 1413 K x 40 時間加熱して組織を均質化した（均質化熱処理）。この合金インゴットをさらにジョークラッシュャを用いて、平均粒径 10 mm 以下に粗粉砕して、それぞれ組成の異なる合金 A ~ D を得た。なお、合金 D は、溶解・鑄造後に均質化熱処理を施さず粗粉砕を施した。

【0072】

次に、表 1 および表 2 に示すように、供試材毎に、使用する合金の種類や工程内容を変えて、多数の供試材を製造した。各供試材の処理量は、いずれも 12.5 g とした。各供試材毎に使用する合金を処理炉に入れて、室温 x 100 kPa x 1 時間の共通した低温水素化工程を施した。続いて、180 分の高温水素化工程を施した。この高温水素化工程の温度 (T1) および水素分圧 (P1) は各供試材毎に表 1、2 に示した。

【0073】

なお、表 1 中の試料 No. 26 のみ、上記低温水素化工程を施さずに、所定水素圧力中で、室温から所定温度まで昇温し、高温水素化工程を直接施した。また、試料 No. 26 の場合、合金インゴットは、5 ~ 10 mm 程度のブロックを使用した。

【0074】

さらに、水素分圧が1 kPaの制御排気工程を90分間施した。この制御排気工程の温度(T3)は各供試材毎に表1、2に示した。もともと、試料No. C1~C16の場合は、高温水素化工程と制御排気工程とを同温度で行ったので $T_3 = T_1$ である。最後に、制御排気工程と同温度で処理炉内の水素分圧を1 Pa以下とする強制排気工程を30分間行った。

【0075】

ところで、試料No. 1~26の場合、上記の高温水素化工程と制御排気工程との間に組織安定化工程を設けた。組織安定化工程では、処理温度、水素分圧の少なくとも一方を増加させた。これらの工程パターンを図1、2および3に示す。なお、組織安定化工程中の昇温($T_1 \rightarrow T_2$)はいずれも5分間で行ったが、その後の保持時間は供試材毎に変えた。その詳細は表1に示した。

【0076】

さらに、試料No. 1~26の内、試料No. 19~23では、制御排気工程後にRFeB系合金の水素化物を冷却炉に移して室温まで冷却する冷却工程を入れた。そして、この冷却工程後に、再度加熱し真空引きする上記強制排気工程を行った。このときの工程パターンを図4に示す。

【0077】

試料No. C1~C16では、上記組織安定化工程を行わず、高温水素化工程から制御排気工程へ直接移行させた。このときの工程パターンを図5に示す。

【0078】

試料No. C17~C22では、上記組織安定化工程を設けたが、高温水素化工程中の T_1 、組織安定化工程中の T_2 、P2や制御排気工程中の T_3 を本発明でいう好適な範囲外とした。

【0079】

試料No. C23は、上記組織安定化工程を設けずに、制御排気工程開始から5分経過後に、処理炉内の温度を $T_1 \rightarrow T_3$ へ5分間かけて昇温したものである。試料No. C24は、上記組織安定化工程を設けずに、制御排気工程開始から15分経過後に、処理炉内の温度を $T_1 \rightarrow T_3$ へ5分間かけて昇温したものであ

る。これらの工程パターンを図6に示す。

【0080】

(2) 第2実施例

上記d-HDDR処理に加えて拡散熱処理を行った場合の効果を確認するために、表4にす試料No. 27~47の供試材を製造した。この際に使用する拡散材料の原料として、6種類の異なる組成からなる希土類合金を用意した。それらの各組成を表5に示す。表5の単位はat%で、合金全体を100at%として示した。以降では、表5に示した符号a~fを用いて、各希土類合金を区別する。

【0081】

試料No. 27~47の製造に際して、先ず、表3に示す合金B~Dのいずれかに、前述した低温水素化工程、高温水素化工程、組織安定化工程および制御排気工程を施し、冷却工程で室温まで冷却して得たRFeB系合金の水素化物粉末（平均粒径：100 μ m）を用意した。

【0082】

次に、拡散材料として、希土類合金a~fのいずれかの水素化物粉末を用意した。希土類合金a~fの水素化物粉末の平均粒径はそれぞれ異なるが、いずれも5~30 μ m内に収っていた。

【0083】

上記両粉末を混合した混合粉末に（混合工程）、拡散熱処理工程を行って、拡散熱処理のなされた試料No. 27~47の異方性磁石粉末を得た。このときの工程パターンを図7に示す。

【0084】

試料No. 44は、拡散材料として上記水素化物に替えて希土類合金bの粉末（平均粒径：5 μ m）を使用したものである。

【0085】

試料No. 40は、制御排気工程のRFeB系合金の水素化物粉末に替えて、強制排気工程後の異方性磁石粉末を使用した。つまり、制御排気工程後に冷却工

程を行わず、続けて強制排気工程を行った異方性磁石粉末を使用した。このときの工程パターンを図8に示す。

【0086】

試料No. 47は、制御排気工程後、一旦冷却し、さらに真空中で加熱することで強制排気工程を施した異方性磁石粉末を使用した。このときの工程パターンを図9に示す。

【0087】

これら試料No. 27～47の製造に際して行ったd-HDDR処理および拡散熱処理の各条件は次の通りであり、供試材毎に異なる条件は表4に個別的に示した。つまり、RFeB系合金の処理量：12.5g、低温水素化工程：室温×100kPa×1時間、高温水素化工程：1053K×180分間、組織安定化工程：5分昇温→10分間保持、制御排気工程：1113K×1kPa×90分間、強制排気工程：1113K×10Pa以下×30分間、脱水素・拡散熱処理工程：1073K×1Pa以下×1時間とした。

【0088】

(3) 第3実施例

上記d-HDDR処理および拡散熱処理の量産時の効果を確認するために、さらに、表6および表7に示す試料No. 48～54および試料No. C25、C26の供試材を製造した。試料No. 48～51および試料No. C25はd-HDDR処理のみであり、試料No. 52～54および試料No. C26はさらに拡散熱処理を施したものである。使用したRFeB系合金はいずれも合金Bで、その処理量は10kgである。また、拡散材料はいずれも希土類合金bの水素化物粉末を使用した。この拡散材料を、制御排気工程後のRFeB系合金の水素化物に、混合粉末全体に対して1～3質量%の割合で混合した。その他の各工程の詳細は表6および表7に併せて示した。

【0089】

(供試材の測定)

得られた各磁石粉末の室温での磁気特性((BH)max、iHcおよびBr

）を測定した。測定は、VSMを使用した。測定用試料としては、先ず、磁石粉末を $75 \sim 106 \mu\text{m}$ の粒径に分級し、その分級した磁石粉末を用いて反磁場係数が0.2になるようにパラフィンで固化・成形した。1.5 Tの磁場中で配向後4.5 Tで着磁し、VSMでその $(BH)_{\text{max}}$ 、 iH_c および B_r を測定した。

【0090】

(評価)

(1) d-HDDR処理について

試料No. 1～26と試料No. C1～C24を対比すると明らかなように、本発明に係る試料No. 1～26の場合、高温水素化工程と制御排気工程の間に組織安定化工程を施すことで、全体的に磁気特性が向上している。例えば、同組成の合金Bからなる異方性磁石粉末の中で、最大エネルギー積 $((BH)_{\text{max}})$ が最大のものを観ると、従来の試料No. C7は $360 \text{ (kJ/m}^3\text{)}$ であるのに対し、試料No. 4は $372 \text{ (kJ/m}^3\text{)}$ に向上している。更には、合金Cからなる異方性磁石粉末の中で、最大エネルギー積 $((BH)_{\text{max}})$ が最大のものを観ると、従来の試料No. C12は $360 \text{ (kJ/m}^3\text{)}$ であるのに対し、試料No. 19は $382 \text{ (kJ/m}^3\text{)}$ に向上している。以上より、本発明の製造方法により製造された異方性磁石粉末は、従来の製造方法に比べ、優れている。

【0091】

合金Bの場合について説明したが、他の合金からなる異方性磁石粉末の場合も、同組成のもの同士で比較すると同傾向にある。なお、試料No. 19～23に関しては、制御排気工程と強制排気工程との間に冷却工程を設けた。この工程順でも、優れた磁気特性が得られ、量産化し易いことも確認できた。

【0092】

次に、試料No. C17～C22から、高温水素化工程と制御排気工程の間に組織安定化工程を設けたとしても、好適な温度範囲、好適な水素分圧範囲から外れていれば、好ましい磁気特性は得られない。

【0093】

また、温度に関しては、試料No. C23およびC24を試料No. 4等と比較すれば解るように、昇温を制御排気工程中で行うという不適當な昇温を行った場合、磁気特性の向上が望めなかった。

【0094】

試料No. 11～15または試料No. 19～22からわかるように、組織安定化工程中の保持時間を増加させることで、保磁力 (iH_c) を向上させることができた。従って、その保持時間を長くすることで異方性磁石粉末の耐熱性を高めることができる。この傾向は、試料No. 11～15と試料No. 19～22との比較から、制御排気工程と強制排気工程との間に設ける冷却工程の有無に拘らず観られた。

【0095】

試料No. 17～18から、従来のd-HDDR工程のC5に比べて、組織安定化工程中の水素分圧 (P_2) を上げると、磁気特性が向上することがわかった。但し、本発明者の研究に依ると、 P_2 をある程度を超えて上げても、磁気特性の向上効果は飽和する傾向にあることがわかっている。量産時の処理炉のコストや耐久性等から考えて、組織安定化工程の P_2 の上限は200kPaとするのが好ましい。

【0096】

試料No. 24は、 $T_2 > T_1$ かつ $P_2 < P_1$ でも良いことを示す実施例である。本実施例のように P_1 が30kPaであったときに、 P_2 を20kPaにしたとしても、 $P_2 < P_1$ の影響を打ち消す以上に T_2 を T_1 の1053Kから1133Kまで十分に上昇させれば、組織安定化工程の目的は十分に達成される。

試料No. 25は、 $T_2 < T_1$ かつ $P_2 > P_1$ でも良いことを示す実施例である。本実施例のように T_1 が1113Kであったときに、 T_2 を1103Kにしたとしても、 $T_2 < T_1$ の影響を打ち消す以上に P_2 を P_1 の30kPaから200kPaまで十分に上昇させれば、組織安定化工程の目的は十分に達成される。その結果、試料No. 24、25ともに良好な磁気特性が得られている。

【0097】

試料No. 26および試料No. C5を比較すると、両者は合金組成および高温水素化工程の条件は同じであるが、低温水素化工程および組織安定化工程の有無で相違する。両者の比較から、低温水素化工程を施さなくても組織安定化工程を施すことで、 $(BH)_{max}$ や iHc の磁気特性を高められることがわかった。

【0098】

(2) 拡散熱処理について

試料No. 27～47と試料No. 1～26とを比較すると、全体的に拡散熱処理によって iHc が増加している。磁石に耐熱性を付与するという点では重要である。また、試料No. 33等と試料No. 41～43とを比べると、拡散材料は0.5～1質量%程度が好ましく、それ以上増えると磁気特性が低下した。また、試料No. 33と試料No. 44とを比べると、拡散材料は水素化物でなくとも十分に効果があることも解った。

【0099】

試料No. 27～29から、拡散熱処理を行う場合であっても、組織安定化工程中の保持時間を増加させることで、 iHc を高められることがわかった。従って、この場合も、組織安定化工程の保持時間を長くすることで異方性磁石粉末の耐熱性を高められる。勿論、試料No. 29～32からわかるように、拡散材料を増加させることで iHc が向上し、異方性磁石粉末の耐熱性を高めることもできる。

【0100】

(3) 量産性について

試料No. 48～51は試料No. 4をベースにその量産化を図ったものであり、試料No. C25は試料No. C7をベースにその量産化を図ったものである。いずれも、処理量が増加することで磁気特性が多少低下する傾向にあるが、試料No. 46～49は試料No. C25よりもその傾向が小さかった。具体的には、試料No. C25は試料No. C7に対して $(BH)_{max}$ が42 (kJ

／ m^3) 低下したのに対し、例えば、試料No. 48は試料No. 4から(BH)maxが20(kJ／ m^3)しか低下していない。このように、本発明の製造方法は従来の製造方法に対して、量産段階での磁気特性の低下が1／2以下となった。従って、本発明の製造方法は工業的にも非常に有効な製造方法であり、試験室レベルに留まらず、量産しても高磁気特性の異方性磁石粉末が得られる。

【0101】

試料No. 48～51からわかるように、処理量が増加しても、組織安定化工程中の保持時間を増加させることでiHcが向上し、異方性磁石粉末の耐熱性を高められる。

【0102】

拡散熱処理を施した試験片No. 52～54および試料No. C26についても同様に、組織安定化工程を施すことで、量産時でも高磁気特性の異方性磁石粉末が得られるし、拡散材料を増加させることでiHcが向上して異方性磁石粉末の耐熱性を高められることもわかった。

【0103】

【表1】

試料 No.	RF _{Fe} B系 合金	高温水素化工程		組織安定化工程			制御排気工程		(BH) ^{max} (kJ/m ³)	iH _c (MA/m)	Br (T)	備考
		処理温度 T1 (K)	水素分圧 P1 (kPa)	処理温度 T2 (K)	保持時間 (分)	水素分圧 P2 (kPa)	設定温度 T3 (K)	水素分圧 P3 (kPa)				
1	A	1053	20	1113	10	20	1113	1	276	0.53	1.36	低温水素化 工程:有り
2	B	1053	30	1073	10	30	1073	1	339	0.83	1.41	
3	B	1053	30	1093	10	30	1093	1	360	1.00	1.43	
4	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	372	1.11	1.41	
5	B	1053	30	1133	10	30	1133	1	368	1.15	1.40	
6	B	1053	30	1153	10	30	1153	1	358	1.17	1.37	
7	B	1013	30	1113	10	30	1113	1	348	1.10	1.36	
8	B	1033	30	1113	10	30	1113	1	366	1.09	1.40	
9	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	372	1.09	1.41	
10	B	1073	30	1113	10	30	1113	1	368	1.09	1.39	
11	B	1053	30	1113	15	30	1113	1	369	1.12	1.40	
12	B	1053	30	1113	30	30	1113	1	370	1.14	1.39	
13	B	1053	30	1113	60	30	1113	1	359	1.36	1.37	
14	B	1053	30	1113	90	30	1113	1	354	1.39	1.36	
15	B	1053	30	1113	150	30	1113	1	344	1.40	1.34	
16	B	1053	30	1113	10	30	1103	1	370	1.10	1.40	
17	B	1053	30	1053	10	200	1053	1	365	1.13	1.39	
18	B	1053	30	1113	10	200	1103	1	364	1.13	1.39	
19	C	1053	40	1113	10	40	1113	1	382	1.08	1.41	
20	C	1053	40	1113	30	40	1113	1	362	1.20	1.38	
21	C	1053	40	1113	90	40	1113	1	332	1.36	1.32	
22	C	1053	40	1113	150	40	1113	1	305	1.46	1.26	
23	D	1053	40	1113	10	40	1113	1	304	1.14	1.27	
24	B	1053	30	1133	10	20	1113	1	372	1.09	1.40	
25	B	1113	30	1103	10	200	1103	1	361	1.08	1.39	
26	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	362	1.06	1.40	

低温水素化
工程:有り低温水素化
工程:無し

【0104】

【表2】

試料 No.	RFeB系 合金	高温水素化工程		組織安定化工程			制御排気工程		(BH)max (kJ/m ³)	iH _c (MA/m)	Br (T)	備考
		設定温度 T1 (K)	水素分圧 P1 (kPa)	処理温度 T2 (K)	保持時間 (分)	水素分圧 P2 (kPa)	設定温度 T3 (K)	水素分圧 P3 (kPa)				
C1	A	1053	20	—	—	—	T1=T2=T3	1	10	0.03	0.82	組織安定化工程のない 従来d-HDDR処理
C2	A	1093	20	—	—	—	T1=T2=T3	1	262	0.53	1.34	
C3	A	1113	20	—	—	—	T1=T2=T3	1	224	0.48	1.30	
C4	B	1033	30	—	—	—	T1=T2=T3	1	13	0.03	0.96	
C5	B	1053	30	—	—	—	T1=T2=T3	1	294	0.70	1.42	
C6	B	1073	30	—	—	—	T1=T2=T3	1	343	0.95	1.41	
C7	B	1093	30	—	—	—	T1=T2=T3	1	360	1.16	1.39	
C8	B	1113	30	—	—	—	T1=T2=T3	1	318	1.19	1.35	
C9	B	1133	30	—	—	—	T1=T2=T3	1	129	0.89	1.30	
C10	B	1153	30	—	—	—	T1=T2=T3	1	40	0.40	1.22	
C11	C	1053	40	—	—	—	T1=T2=T3	1	326	0.70	1.41	
C12	C	1093	40	—	—	—	T1=T2=T3	1	360	1.17	1.39	
C13	C	1113	40	—	—	—	T1=T2=T3	1	328	1.19	1.36	
C14	D	1033	40	—	—	—	T1=T2=T3	1	6	0.05	0.40	
C15	D	1073	40	—	—	—	T1=T2=T3	1	290	1.14	1.25	
C16	D	1093	40	—	—	—	T1=T2=T3	1	216	1.19	1.09	
C17	B	933	30	1113	10	30	1113	1	18	0.05	0.96	T1が好適温度域より低い
C18	B	1153	30	1193	10	30	1193	1	40	0.16	1.24	T1が好適温度域より高い
C19	B	993	30	1013	10	30	1013	1	9	0.02	0.80	T2, T3が好適温度域より低い
C20	B	1053	30	1233	10	30	1233	1	272	1.08	1.25	T2, T3が好適温度域より高い
C21	B	1113	30	1053	10	30	1053	1	94	0.23	1.21	T1>T2, T3: 好適温度域外
C22	B	1053	30	1053	10	5	1053	1	105	0.29	1.25	P2が好適水素分圧域より低い
C23	B	1053	30	—	—	—	1053→1113	1	305	0.72	1.40	制御排気工程5分経過後、 5分で1113Kに昇温し保持
C24	B	1053	30	—	—	—	1053→1113	1	304	0.64	1.40	制御排気工程15分経過後、 5分で1113Kに昇温し保持

【0105】

【表3】

RF _e B系 合金名	合金組成 (at%)					
	Nd	B	Co	Ga	Nb	Fe
A	12.5	6.4	—	—	—	bal.
B	12.5	6.4	—	0.3	0.2	bal.
C	12.5	6.4	5.0	0.3	0.2	bal.
D	12.5	11.5	5.0	0.3	0.2	bal.

【0106】

【表4】

試料 No.	RF-eB系 合金	高温水素化工程		組織安定化工程			制御排気工程		拡散熱処理前の RF-eB系合金 の最終工程	拡散材料				(BH)max (kJ/m ³)	ile (MA/m)	Br (T)
		設定温度 T1 (K)	水素分圧 P1 (kPa)	処理温度 T2 (K)	保持時間 (分)	水素分圧 P2 (kPa)	設定温度 T3 (K)	水素分圧 P3 (kPa)		希土類 合金名	粉末状態	粉末重量 (質量%)				
27	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	制御排気工程	a	水素化物	0.5	374	1.22	1.41	
28	B	1053	30	1113	30	30	1113	1	制御排気工程	a	水素化物	0.5	376	1.25	1.41	
29	B	1053	30	1113	90	30	1113	1	制御排気工程	a	水素化物	0.5	357	1.50	1.36	
30	B	1053	30	1113	90	30	1113	1	制御排気工程	a	水素化物	1.5	345	1.58	1.30	
31	B	1053	30	1113	90	30	1113	1	制御排気工程	a	水素化物	3	321	1.64	1.29	
32	B	1053	30	1113	90	30	1113	1	制御排気工程	a	水素化物	5	310	1.68	1.26	
33	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	制御排気工程	b	水素化物	0.5	373	1.18	1.41	
34	C	1053	40	1113	10	40	1113	1	制御排気工程	b	水素化物	0.5	384	1.15	1.42	
35	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	制御排気工程	c	水素化物	0.5	372	1.19	1.40	
36	D	1053	40	1113	10	40	1113	1	制御排気工程	d	水素化物	1.4	288	1.26	1.24	
37	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	制御排気工程	e	水素化物	0.5	374	1.12	1.41	
38	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	制御排気工程	f	水素化物	0.5	377	1.26	1.41	
39	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	制御排気工程	g	水素化物	0.5	371	1.12	1.41	
40	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	強制排気工程	b	水素化物	1	351	1.26	1.36	
41	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	制御排気工程	b	水素化物	1	349	1.26	1.35	
42	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	制御排気工程	b	水素化物	2	321	1.34	1.31	
43	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	制御排気工程	b	水素化物	5	267	1.33	1.18	
44	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	制御排気工程	b	合金	0.5	355	1.18	1.41	
45	B	1053	30	1053	10	50	1053	1	制御排気工程	b	水素化物	1	343	1.26	1.34	
46	B	1053	30	1113	10	50	1103	1	制御排気工程	b	水素化物	1	342	1.26	1.34	
47	B	1053	30	1113	10	30	1113	1	強制排気工程 (制御排気工程 →冷却工程 →強制排気工程)	b	水素化物	1	350	1.25	1.36	

【0107】

【表5】

希土類 合金名	合金組成 (at%)							
	Dy	Nd	Tb	Pr	La	Fe	Ni	Co
a	58	—	—	—	—	42	—	—
b	77	—	—	—	—	—	23	—
c	50	—	—	—	30	—	—	29
d	—	77	—	—	—	—	—	23
e	—	—	77	—	—	—	—	23
f	—	—	—	77	—	—	—	23

【 0 1 0 8 】

【表 6】

試料 No.	RFeB系 合金	高温水素化工程		組織安定化工程			制御排気工程		(BH)max (kJ/m ³)	iHc (MA/m)	Br (T)
		設定温度 T1 (K)	水素分圧 P1 (kPa)	処理温度 T2 (K)	保持時間 (分)	水素分圧 P2 (kPa)	設定温度 T3 (K)	水素分圧 P3 (kPa)			
48	B	1053	32	1113	30	32	1113	1.1	352	1.14	1.39
49	B	1083	32	1133	50	32	1113	1.1	354	1.17	1.38
50	B	1083	32	1133	100	32	1113	1.1	345	1.23	1.36
51	B	1083	32	1133	150	32	1113	1.1	340	1.24	1.35
G25	B	1093	32	なし	なし	なし	T2=T1	1.1	318	1.04	1.35

【 0 1 0 9 】

【表 7】

試料 No.	RFeB系 合金	高温水素化工程		組織安定化工程			制御排気工程		拡散熱処理前 の RFeB系合金 の最終工程	拡散材料			(BH)max (kJ/m ³)	iHc (MA/m)	Br (T)
		設定温度 T1 (K)	水素分圧 P1 (kPa)	処理温度 T2 (K)	保持時間 (分)	水素分圧 P2 (kPa)	設定温度 T3 (K)	水素分圧 P3 (kPa)		希土類 合金名	粉末状態	粉末重量 (質量%)			
52	B	1053	32	1113	30	32	1113	1.1	制御排気工程	b	水素化物	1	350	1.22	1.38
53	B	1083	32	1113	30	32	1113	1.1	制御排気工程	b	水素化物	1.5	336	1.37	1.34
54	B	1083	32	1113	30	32	1113	1.1	制御排気工程	b	水素化物	3	320	1.54	1.30
C26	B	1093	32	なし	なし	なし	T2=T1	1.1	制御排気工程	b	水素化物	1	318	1.11	1.34

請求の範囲

1. イットリウム (Y) を含む希土類元素 (以下、「R」という。) とホウ素 (B) と鉄 (Fe) とを主成分とする RFeB 系合金を、水素分圧が 10~100 kPa 中の第 1 処理圧力 (以下、「P1」という。) で、温度が 953~1133 K 中の第 1 処理温度 (以下、「T1」という。) となる処理雰囲気中に保持する高温水素化工程と、

該高温水素化工程後の RFeB 系合金を水素分圧が 10 kPa 以上の第 2 処理圧力 (以下、「P2」という。) に、温度が 1033~1213 K 中の第 2 処理温度 (以下、「T2」という。) で、かつ、 $T2 > T1$ または $P2 > P1$ の条件を満たす組織安定化工程と、

該組織安定化工程後の RFeB 系合金を水素分圧が 0.1~10 kPa 中の第 3 処理圧力 (以下、「P3」という。) で、温度が 1033~1213 K 中の第 3 処理温度 (以下、「T3」という。) となる処理雰囲気中に保持する制御排気工程と、

該制御排気工程後の RFeB 系合金から残留した水素 (H) を除去する強制排気工程と、

を備えることを特徴とする異方性磁石粉末の製造方法。

2. 前記組織安定化工程は、 $P2 \geq P1$ 、 $T2 > T1$ あるいは $P2 > P1$ 、 $T2 \geq T1$ の条件を満たす工程である請求項 1 に記載の異方性磁石粉末の製造方法。

3. 前記組織安定化工程は、前記 P2 の上限を 200 kPa とする工程である請求項 1 に記載の異方性磁石粉末の製造方法。

4. さらに、前記制御排気工程後で前記強制排気工程前に、前記 RFeB 系合金を冷却する冷却工程を備える請求項 1 に記載の異方性磁石粉末の製造方法。

5. さらに、前記高温水素化工程前に、前記R F e B系合金を温度が8 7 3 K以下の水素雰囲気中に保持する低温水素化工程を備える請求項1に記載の異方性磁石粉末の製造方法。

6. さらに、前記制御排気工程後または前記強制排気工程後に得られたR F e B系合金へ、ジスプロシウム (D y)、テルビウム (T b)、ネオジム (N d)、プラセオジム (P r) またはランタン (L a) からなる元素 (以下、「R 1」という。) を少なくとも一種以上含有する拡散材料を混合して混合粉末とする混合工程と、

該混合粉末を加熱して該R F e B系合金の表面および内部に該R 1を拡散させる拡散熱処理工程と、

を備える請求項1に記載の異方性磁石粉末の製造方法。

7. 前記混合工程後の混合粉末中に水素が残留している場合に、前記拡散熱処理工程前に該混合粉末から該水素を除去する脱水素工程を備える請求項6に記載の異方性磁石粉末の製造方法。

図 1

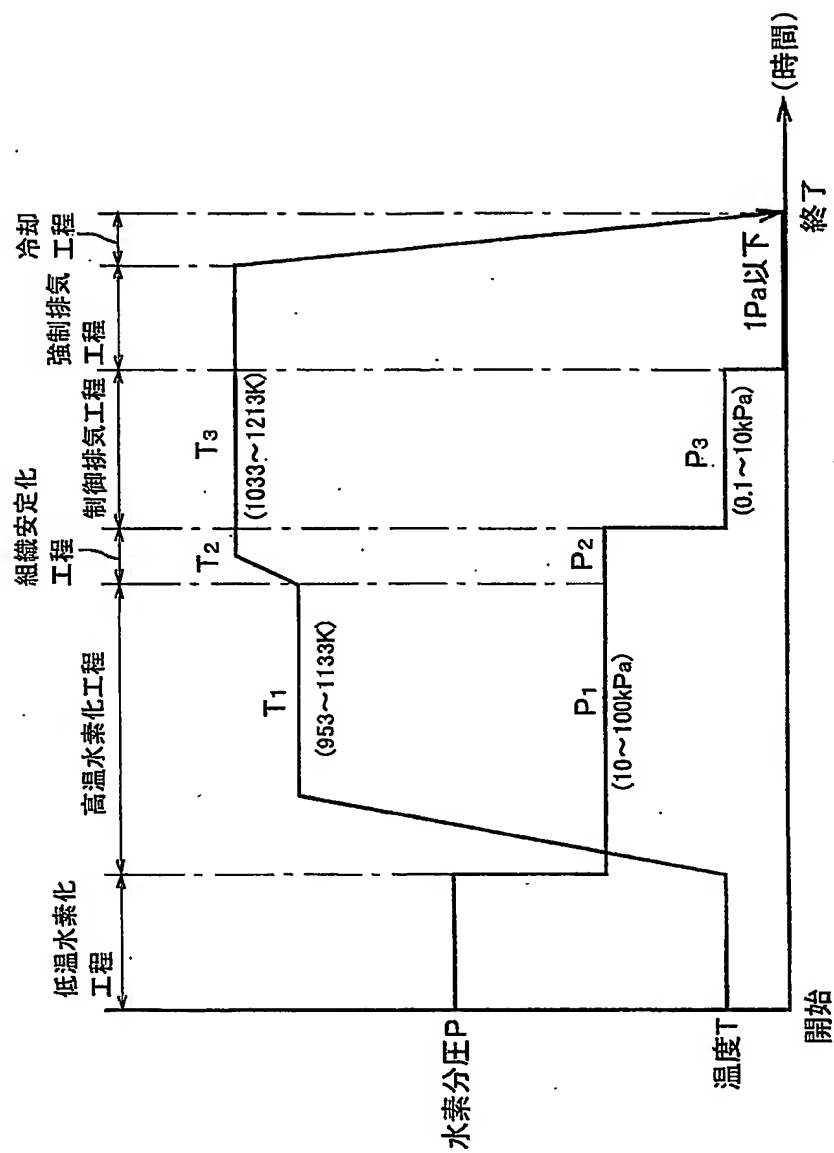


図2

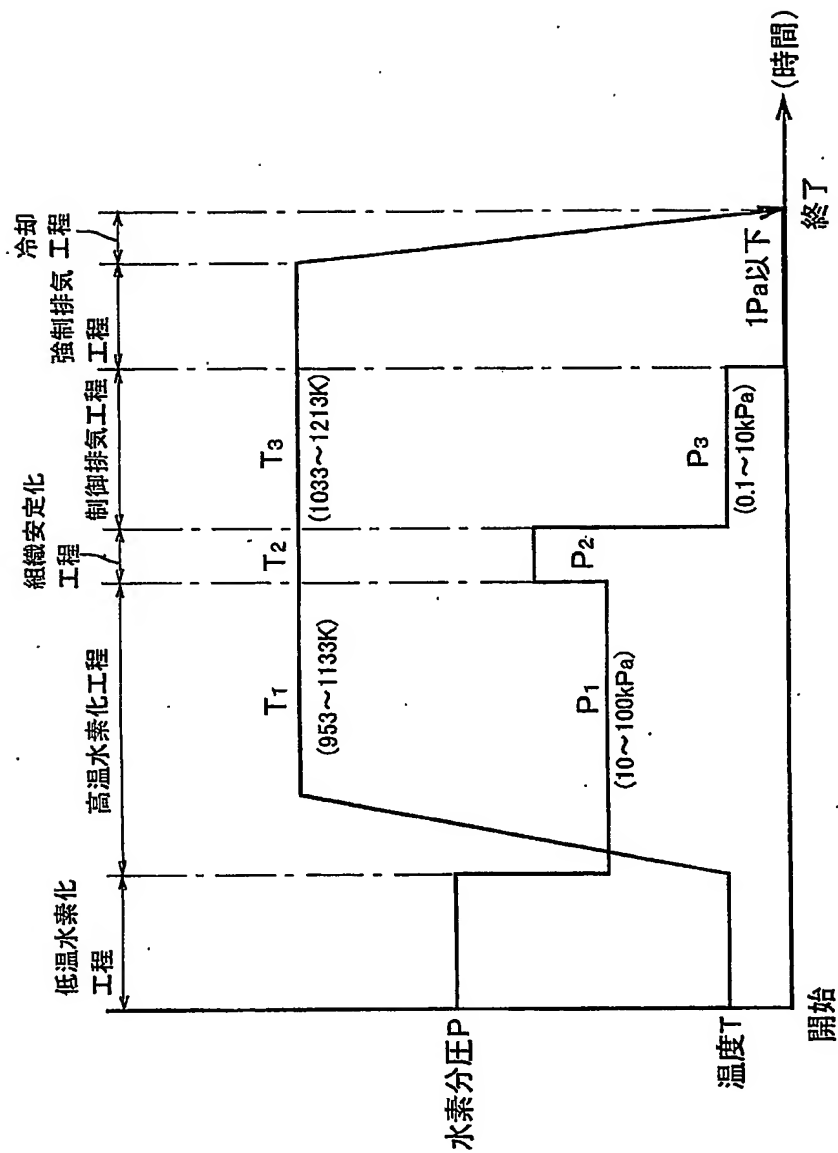


図3

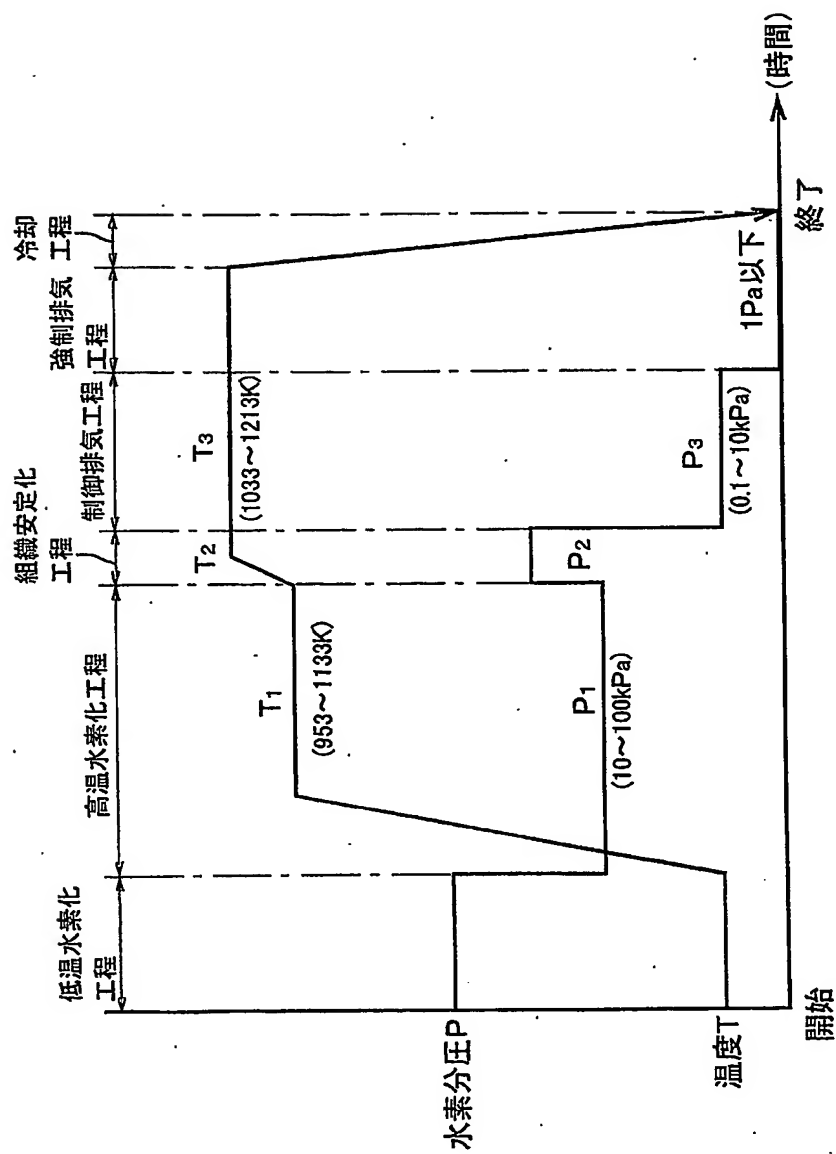


図4

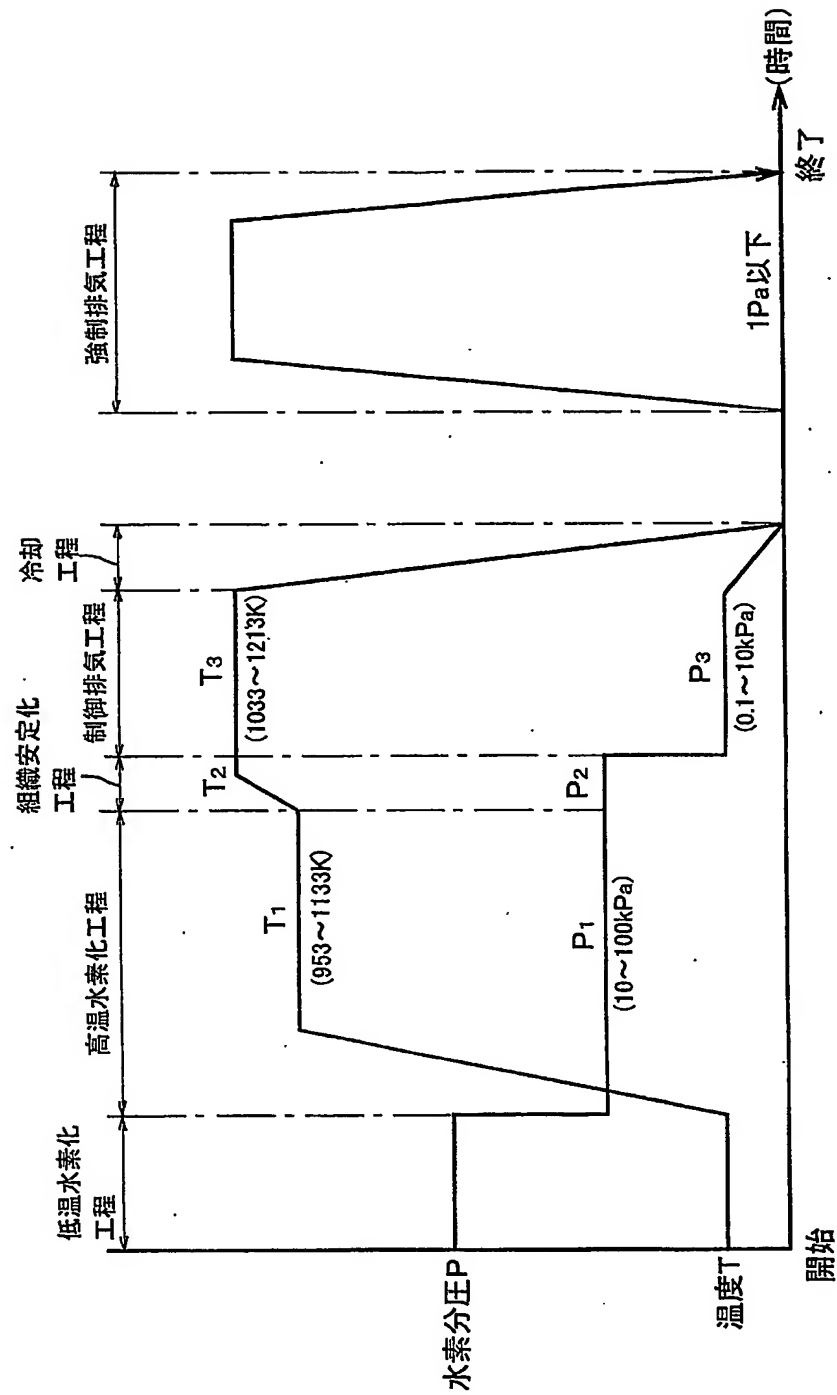


図5

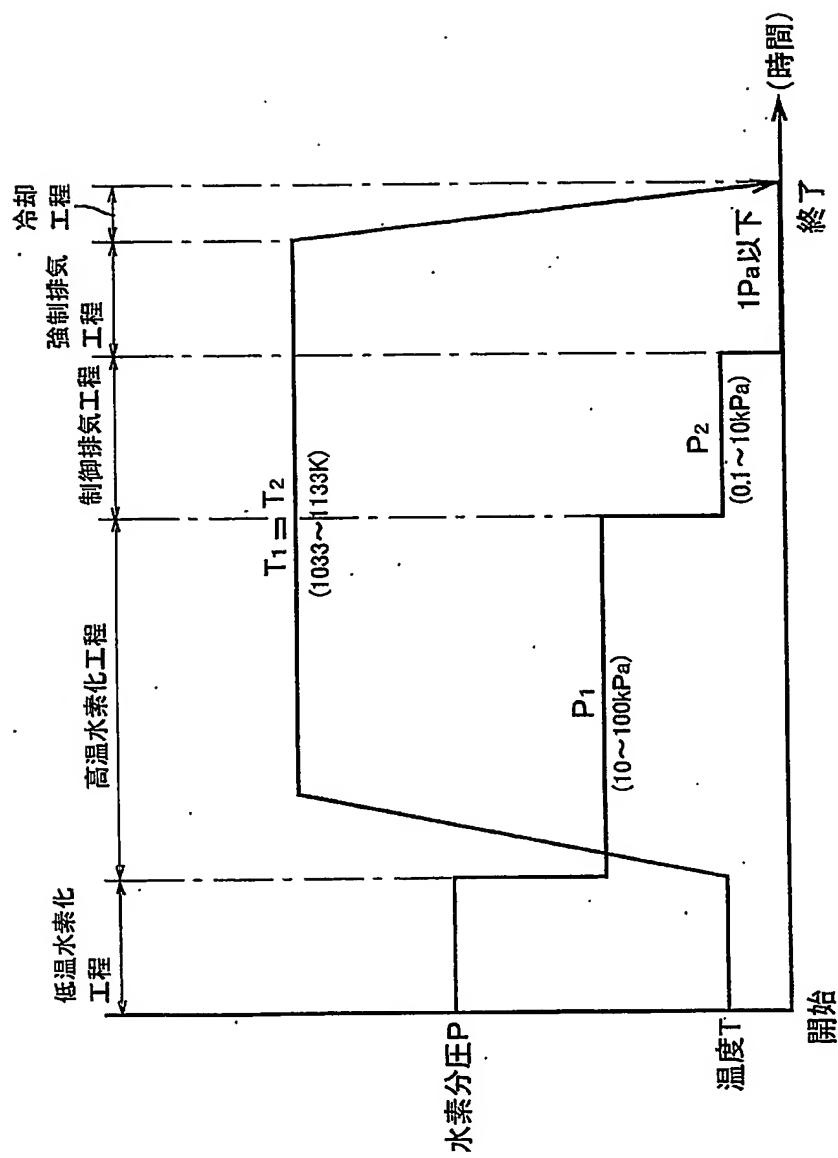


図6

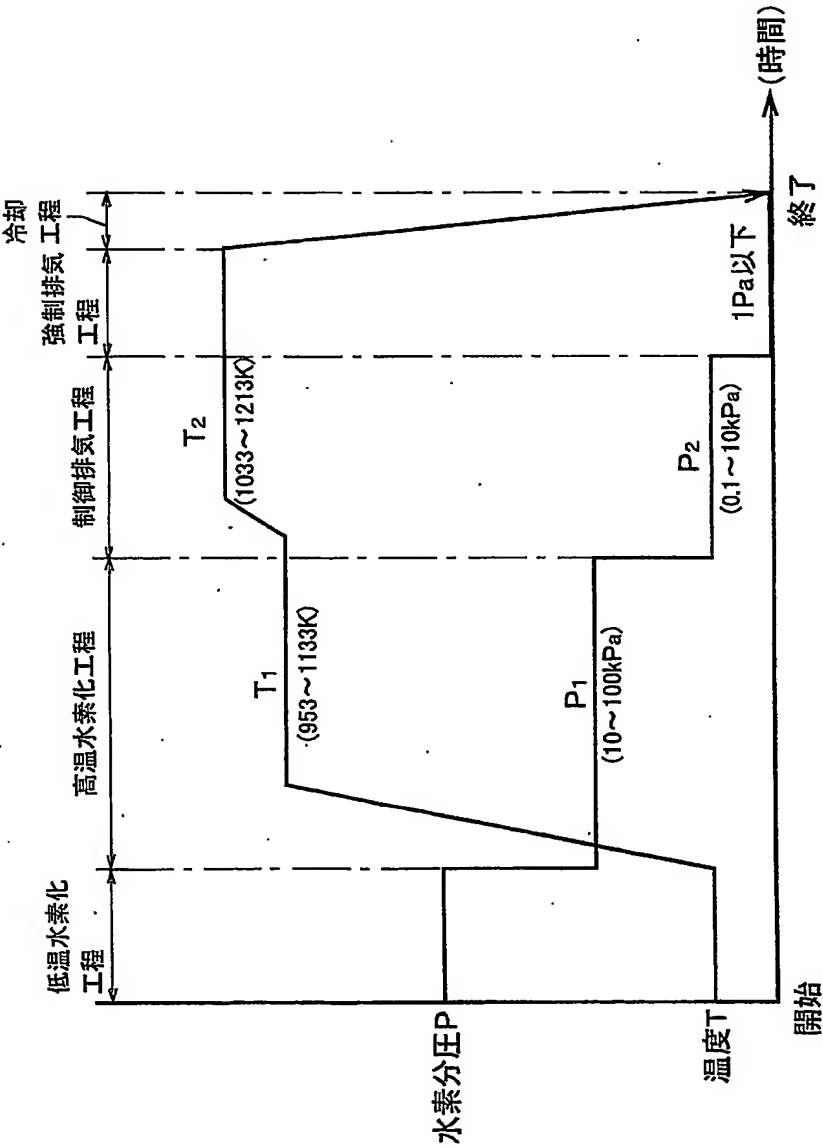


図7

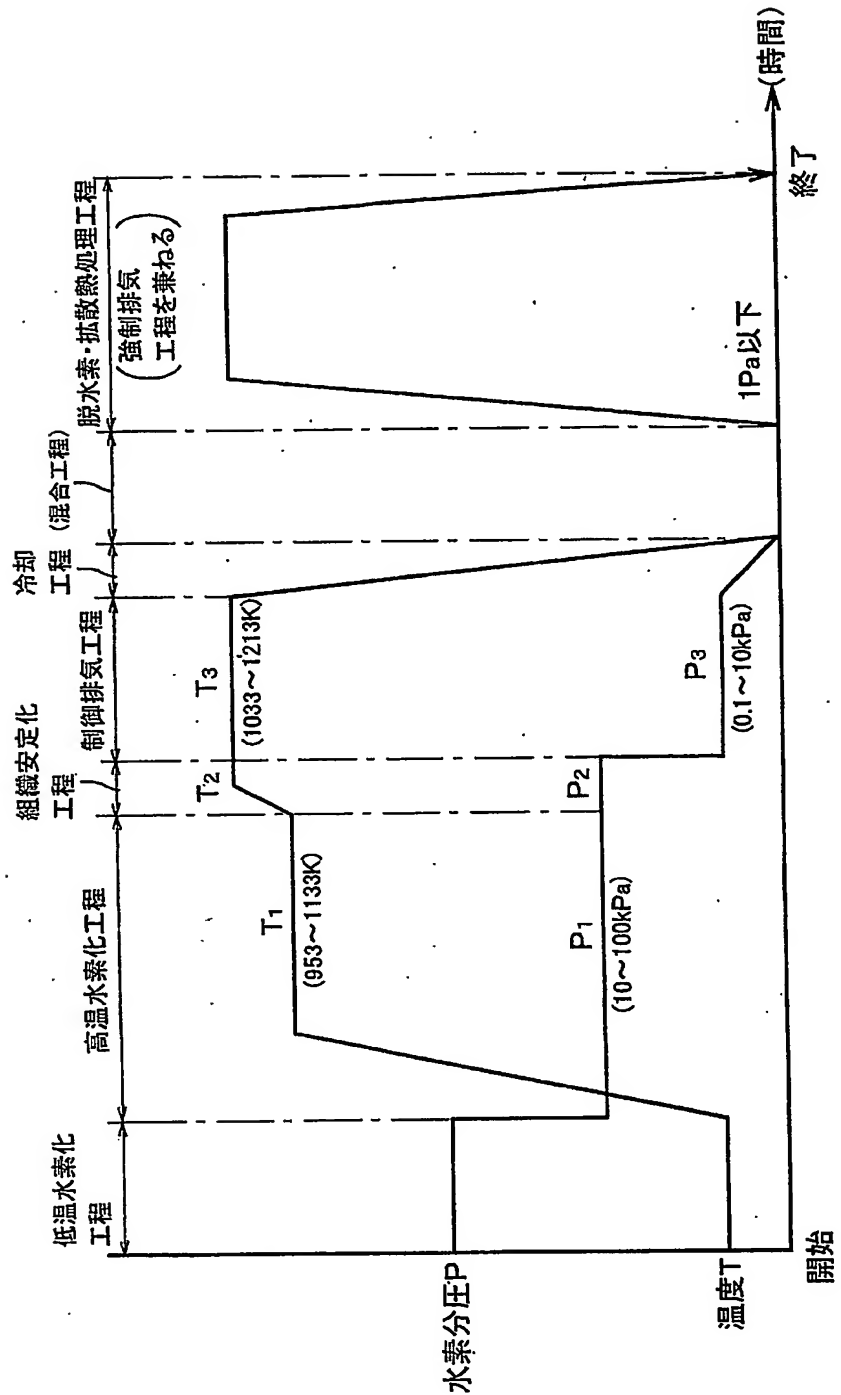


図8

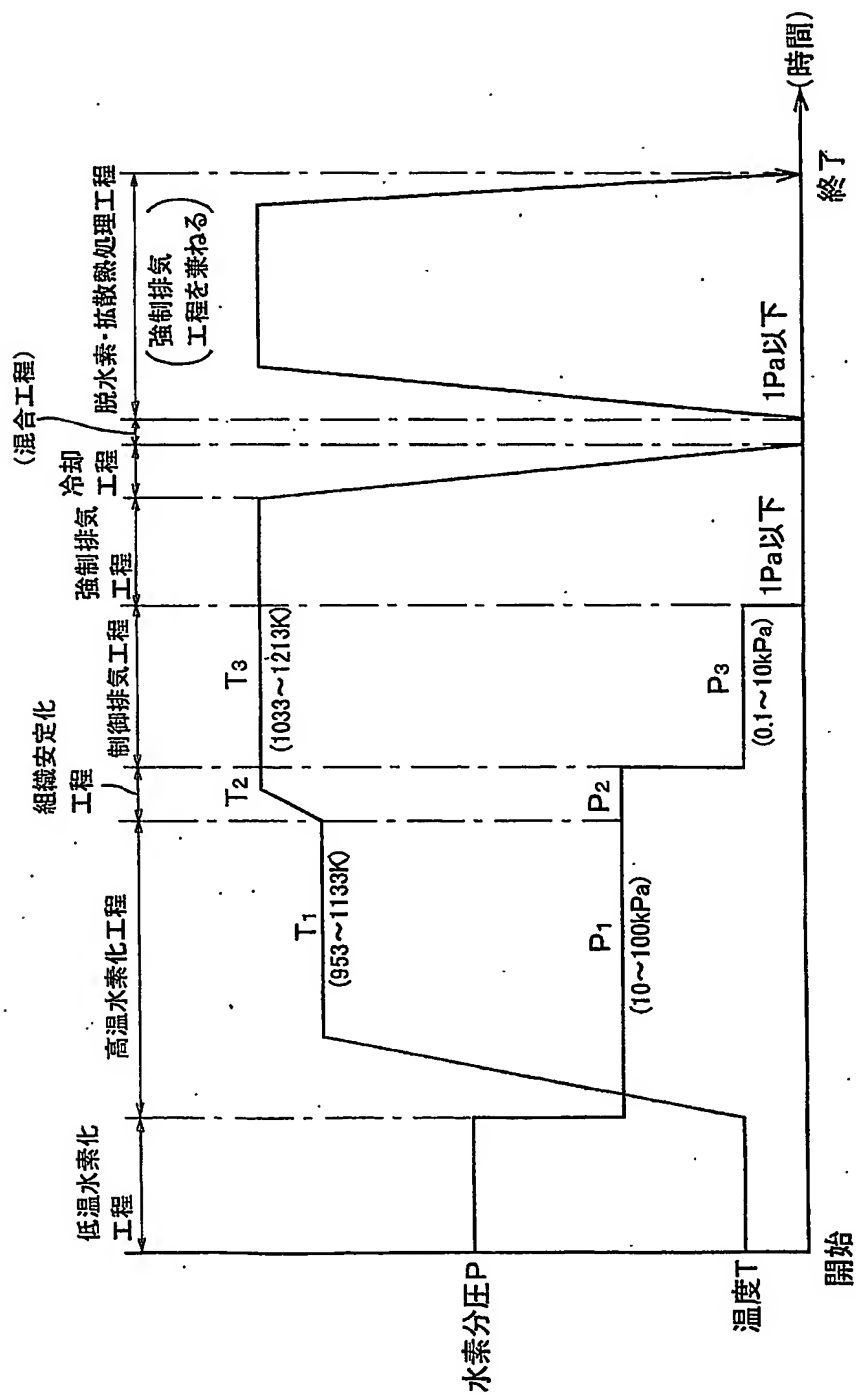
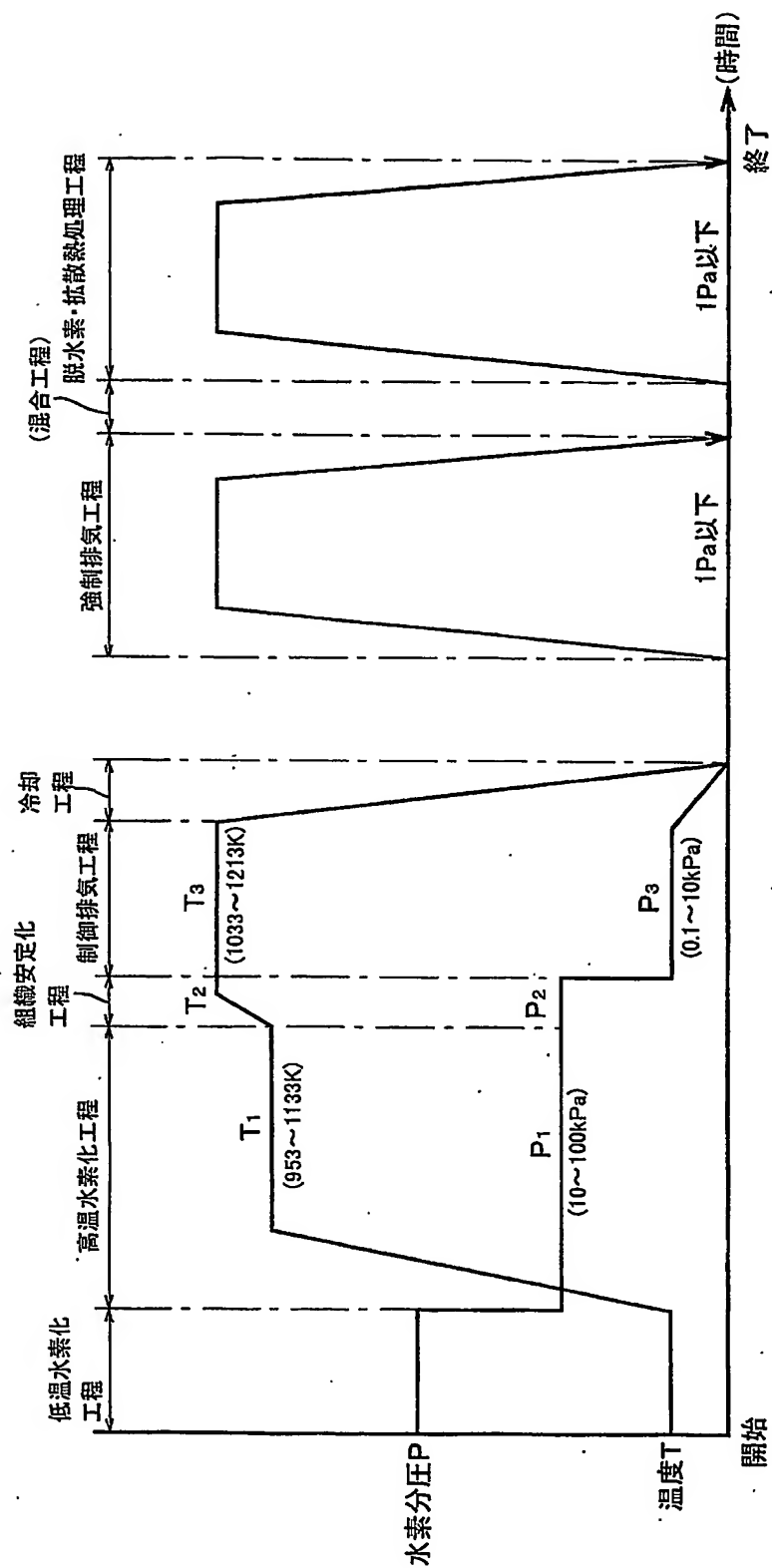


図9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01F1/04, H01F1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01F1/04, H01F1/06, B22F1/00, C22C38/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-93610 A (Aichi Steel Works Ltd.), 29 March, 2002 (29.03.02), Full text; all drawings & EP 1191553 A3 & CN 1345073 A & US 2002/59965 A1 & US 2003/47240 A	1-7
Y	JP 6-302412 A (Mitsubishi Materials Corp.), 28 October, 1994 (28.10.94), Par. No. [0009]; Fig. 1 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2004 (02.04.04)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000256

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-4901 A (Mitsubishi Metal Corp.), 09 January, 1990 (09.01.90), Page 6, upper right column, line 20 to lower left column, line 10; Fig. 1-D & DE 3850001 C & EP 304054 A2 & CN 1033018 A & US 4981532 A1 & KR 9109268 B & US 5110374 A1	4
A	JP 2002-43112 A (Aichi Steel Works Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 5-163510 A (Mitsubishi Materials Corp.), 29 June, 1993 (29.06.93), Full text; all drawings & DE 69210563 C & EP 546799 A1 & CN 1073384 A & US 5417773 A1	1-7
A	JP 2000-21614 A (Mitsubishi Materials Corp.), 21 January, 2000 (21.01.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/04, H01F 1/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/04, H01F 1/06, B22F 1/00, C22C 38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-93610 A (愛知製鋼株式会社) 2002. 03. 29, 全文, 全図 & EP 1191553 A3 & CN 1345073 A & US 2002/59 965 A1 & US 2003/47240 A	1-7
Y	J P 6-302412 A (三菱マテリアル株式会社) 1994. 10. 28, 【0009】、図1 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 2-4901 A (三菱金属株式会社) 1990. 01. 09, 第6頁右上欄第20行~同頁左下欄第10	4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 正文

5 R

8835

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	行、第1-D図 & DE 3850001 C & EP 30 4054 A2 & CN 1033018 A & US 49 81532 A1 & KR 9109268 B & US 5 110374 A1	
A	JP 2002-43112 A (愛知製鋼株式会社) 2002. 02. 08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 5-163510 A (三菱マテリアル株式会社) 1993. 06. 29, 全文, 全図 & DE 69210563 C & EP 546799 A1 & CN 1073384 A & US 5417773 A1	1-7
A	JP 2000-21614 A (三菱マテリアル株式会社) 2000. 01. 21, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7